Derivate des p-Thiokresols.

Die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

ACAD. LUDOVICIANA BIBL.

VON

GDALJA RAIZISS

AUS

ODESSA.

FREIBURG I. BR.
SPEYER & KAERNER
Universitätsbuchhandlung
1910.

Prodekan:
Geh. Rat Prof. Dr. Lüroth.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0017

I. Teil.

Derivate des p-Thiokresols.

Darstellung von p-Thiokresol.

Als Ausgangsmaterial für die ganze Arbeit hat p-Thiokresol gedient. Diesen Stoff erhält man am besten aus p-Toluolsulfochlorid mit Zinkstaub und Salzsäure nach der ausgezeichneten Vorschrift von Bourgeois[1]. Versuche, das Thiokresol mit anderen Reduktionsmitteln, etwa mit Zinn und Salzsäure herzustellen, haben stets schlechte Ausbeuten gegeben. Im übrigen ist dieses Merkaptan ungewöhnlich beständig und kann in geschlossener Flasche monatelang aufbewahrt werden, ohne sich zu oxydieren.

Einwirkung von Äthylenbromid auf p-Thiokresol.

Bei der Einwirkung von Thiokresolnatrium auf Äthylenbromid entstehen stets zwei Produkte, ein flüssiges, welches bromhaltig ist, und ein festes bromfreies.

Das flüssige Produkt ist trotz vieler Versuche nie rein zu erhalten gewesen. Man kann wohl annehmen, daß es der Formel $CH_3 \cdot C_6H_4S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ entspricht. Trotz aller Reinigung durch Wasserdampf- und Vakuumdestillation konnte indessen niemals ein Stoff erzielt werden, dessen Werte auf die obige Formel gestimmt

[1] R. 18, 437.

hätten. Versuche, Bromwasserstoff aus diesem Stoff abzuspalten, hatten zwar insofern Erfolg, daß man zu schwefelhaltigen, aber bromfreien Stoffen kam, indessen sind auch diese in analysenreinem Zustande nicht zu erhalten gewesen.

Der Ditolyläther des Äthylenmerkaptans.

Ditolyldithioäthan.

Der feste Stoff, welcher bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf Thiokresolnatrium entsteht, bildet sich nach der folgenden Gleichung:

$$2\,CH_3 \cdot C_6H_4SNa + BrCH_2CH_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4S \cdot CH_2CH_2 \cdot SC_6H_4 \cdot CH_3 + 2\,NaBr.$$

1 Grammolekül p-Thiokresol (3 Gewichtsteile) wird in 2 Grammolekülen alkoholischer Natronlauge (2 Gewichtsteile) aufgelöst, weiter mit Alkohol verdünnt und mit etwas mehr als 1 Grammolekül Äthylenbromid ($4^1/_2$ Gewichtsteile) in kleinen Portionen unter Kühlung des Reaktionsgemisches versetzt. Die Reaktion ist stark exotherm und kann, wenn nicht gekühlt wird, sehr heftig werden, was die Ausbeute beeinträchtigt. Nachdem alles Äthylenbromid eingetragen ist, wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 2—3 Stunden gekocht, bis sich das ausgeschiedene Bromnatrium nicht mehr vermehrt. Nach dem Erkalten und längerem Stehen scheidet sich das Ditolyldithioäthan in großer Menge schön kristallisiert ab. Man saugt ab und wäscht den Rückstand mit Alkohol, dann mehrere Male mit sehr viel kaltem Wasser, um das Bromnatrium vollständig zu entfernen. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Eindampfen zur Hälfte noch etwas mehr des kristallisierten Produktes. So gewonnenes Ditolyldithioäthan ist rein genug, um es für weitere Reaktionen zu benutzen. Dieser Stoff

kann leicht aus heißem Eisessig oder Alkohol umkristallisiert werden und bildet ganz rein durchsichtige farblose Blätter vom Schmelzpunkt 80°. Er ist auch in kaltem Chloroform, Benzol, Äther und vielen anderen Lösungsmitteln (in heißem Anilin) löslich; es ist eine sehr beständige Verbindung, die im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann und auch mit Wasserdampf in geringem Maße flüchtig ist.

Die Analyse wurde nach dem Verfahren von Dennstedt ausgeführt: 0,1128 g Substanz ergaben 0,2908 g CO_2, 0,0678 g H_2O und 0,1930 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}S_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 70,07 %	70,31 %
H: 6,62 %	6,72 %
S: 23,4 %	23,5 %.

Darstellung von Ditolyldisulfoxyäthan.

Dieser Stoff kann nach verschiedenen Methoden dargestellt werden. Die Methode, welche die beste Ausbeute liefert und am einfachsten verläuft, ist

a) Behandeln von Ditolyldithioäthan mit Salpetersäure.

1 g Ditolyldithioäthan wird in sehr kleinen Portionen in 3 ccm gutgekühlte konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,35) eingetragen. Zunächst entwickeln sich braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd, dann lösen sich die Schuppen des Äthylenäthers völlig auf. Die Reaktion ist jetzt zu Ende, und man sieht das Disulfoxyäthan als gelbes Öl[1] in der bläulich gewordenen Salpetersäure. Jetzt wird das Reaktionsgemisch mit Wasser auf 200 ccm

[1] In dem Öl liegt vielleicht ein Nitrat des Sulfoxyds vor.

verdünnt und bis zum Sieden erwärmt. Dabei geht ein Teil des Produktes in Lösung. Um alles Öl in Lösung zu bringen, muß man ganz wenig Alkohol oder Eisessig zugeben, bis die Flüssigkeit eben klar wird. Nach dem Erkalten kristallisiert das Disulfoxyäthan in schönen gelbgrün gefärbten Blättchen, die mit Tierkohle gekocht aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure in farblosen silberglänzenden Blättchen kristallisieren. Analysenrein schmilzt das Disulfoxyäthan bei 166°. Diese Methode liefert sehr gute Ausbeute, wenn man mit 1 oder 2 g arbeitet, bei größeren Mengen ist es vorteilhafter, das ölige Reaktionsprodukt in Salpetersäure mit sehr viel Wasser zu versetzen, das spezifisch schwerere Öl im Scheidetrichter von der verdünnten Salpetersäure zu trennen und aus heißem Alkohol umzukristallisieren. Bei größeren Mengen ist die Ausbeute 50%. Dasselbe Disulfoxyäthan kann man gewinnen beim

b) Behandeln des Ditolyldithioäthans mit Chromsäureanhydrid in Eisessig.

Bei der Behandlung des Ditolyldithioäthans mit Chromsäureanhydrid resultieren je nach den Bedingungen verschiedene Oxydationsprodukte. Das Disulfoxyäthan erhält man unter folgenden Bedingungen: 1 g Äthylenäther wird in 10 ccm Eisessig auf dem Wasserbade gelöst. In diese warme Lösung läßt man 1 g Chromsäureanhydrid (das Doppelte der berechneten Menge[1]) in 50 ccm Eisessig gelöst aus einem Tropftrichter innerhalb einer Stunde zutropfen. Man läßt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade stehen und gießt dann die heiße grün gefärbte Flüssigkeit in sehr verdünnte Natronlauge. Hiezu wird nur so viel Ätznatron verwendet, daß der Eisessig eben neutralisiert wird. Die Flüssigkeit darf nicht al-

[1] Der Überschuß dient vielleicht zur Bildung eines Chromates des Sulfoxyds.

kalisch reagieren, da in diesem Falle Chromoxyd ausfallen würde. Nach längerem Stehen in der Kälte fällt das Disulfoxyäthan kristallisiert aus. Diese Methode liefert nicht so reichliche Ausbeute, wie die oben beschriebene, immerhin aber eine gute. Eine weitere Methode zur Darstellung von Disulfoxyäthan, die durch ihre Einfachheit und gute Ausbeute ausgezeichnet ist, ist die mit

c) Wasserstoffsuperoxyd[1].

Die Reaktion verläuft mit verdünntem 3%igem Superoxyd langsam und unvollständig. 30% Wasserstoffsuperoxydlösung eignet sich dagegen für die Darstellung von Disulfoxyäthan gut. 1 g Ditolyldithioäthan suspendiert man in wenig Eisessig, dann wird die berechnete Menge Superoxyd in geringem Überschuß zugegeben. Das Reaktionsgemisch bleibt 24 Stunden stehen. Man beobachtet, wie die Flüssigkeit sich allmählich blaßgelb färbt und das suspendierte Ditolyldithioäthan in Lösung geht. Ist dieser Prozeß beendet, so beginnt das Disulfoxyäthan auszukristallisieren. Die ganze Reaktion vollzieht sich von selbst und bei gewöhnlicher Temperatur. Die Kristalle saugt man ab, wäscht sie mit sehr verdünnter Essigsäure einmal nach und dann mit kaltem Wasser. Die vierte Methode zur Darstellung von Disulfoxyäthan ist die aus dem

d) Tetrabromid des Ditolyldithioäthans.

Auf diese wichtige Reaktion wird an anderer Stelle genauer eingegangen werden.

Ditolyldisulfoxyäthan kann man am besten aus wenig Alkohol umkristallisieren. Es stellt weiße silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 166° dar. Bei der

[1] Hinsberg, Ber. 42, 1278 (1909).

Temperatur des Schmelzpunktes zersetzt sich die Substanz lebhaft unter Entweichen von Gasblasen.

0,1340 g Substanz ergaben 0,3080 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.

$C_{16}H_{18}S_2O_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 62,7%	62,7%
H: 5,9%	6,3%.

Reduktion von Ditolyldisulfoxyäthan.

Die Formel $C_{16}H_{18}S_2O_2$ kann bedeuten, daß in dem neuen Stoffe eine Disulfoxyverbindung

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

vorliegt, kann aber auch bedeuten, daß dieser Stoff der Formel

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

eines Sulfonsulfides entspricht.

Zwischen diesen zwei Formeln mußte man durch einen Reduktionsversuch entscheiden können, da die Gruppe SO_2 der Sulfone von Reduktionsmitteln nicht, die Gruppe SO der Sulfoxyde leicht angegriffen wird.

Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Schwefelsäure eignen sich für diesen Nachweis nicht; diese Reagentien spalten aus dem Disulfoxyäthan, aber auch aus dem Thioäthylenäther Thiokresol ab. Für den Nachweis kann man dagegen Zinkstaub und Eisessig benutzen.

Man versetzt 1 g Ditolyldisulfoxyäthan in siedendem Eisessig mit Zinkstaub in kleinen Portionen, kocht dann längere Zeit unter Rückfluß und filtriert heiß vom überschüssigen Zink ab. Das erkaltete Filtrat versetzt man mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Aus dieser Lösung erhält man bis zu 50% an Ditolyldithioäthan, während man im Filtrat noch etwas Thiokresol nachweisen kann.

Diese Reaktion beweist ohne weiteres, daß dem oben

beschriebenen Stoff die Formel eines Ditolyldisulfoxyäthans, nicht die eines Sulfonsulfides zugewiesen werden muß.

Darstellung von Tolylsulfontolylsulfoxyäthan.

Während man zur Darstellung von Ditolyldisulfoxyäthan unter den früher beschriebenen Bedingungen das Doppelte der berechneten Menge an Chromsäureanhydrid braucht, muß man, um das Tolylsulfontolylsulfoxyäthan zu gewinnen, einen dreifachen Überschuß anwenden. 1 g Ditolyldithioäthan wird mit 10 ccm Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt; im Verlauf von 2 Stunden läßt man 2 g Chromsäureanhydrid, in 50 ccm Eisessig gelöst, zutropfen. Man gießt das grün gefärbte Reaktionsprodukt in so viel stark verdünnte Natronlauge, als zur Neutralisation nötig ist. Nach längerem Stehen scheiden sich feine Nadeln des Sulfonsulfoxyds aus. Um den erhaltenen Stoff von unverändertem Ditolyldithioäthan und geringen Mengen von Disulfoxyäthan zu befreien, kristallisiert man unter Zusatz von Tierkohle aus verdünntem Alkohol um. Nach mehrfachem Umkristallisieren erhält man das Tolylsulfontolylsulfoxyäthan analysenrein in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 148°.

0,1486 g Substanz ergaben 0,3238 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

$C_{16}H_{18}S_2O_3$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 59,63%	59,43%
H: 5,59%	5,91%.

Darstellung von Ditolyldisulfonäthan.

Für diesen Stoff, der die letzte Oxydationsstufe der beiden Schwefelatome im Ditolyldithioäthan vorstellt, sind mehrere Darstellungsmethoden gefunden worden.

a) Oxydation mit Chromsäure beim Siedepunkt des Eisessigs.

Man löst 1 g Ditolyldithioäthan in 50 ccm Eisessig in einem Kölbchen und versieht dieses mit einem kleinen Trichter, in welchem sich auf Glaswolle 2 g Chromsäureanhydrid befinden. Man erhitzt die Eisessiglösung zum Sieden; die aufsteigenden heißen Dämpfe lösen langsam das Chromsäureanhydrid, welches in das Kölbchen herabfließt. Da die Reaktion exotherm ist, so muß man den Brenner jetzt entfernen, um Explosionen und Überkochen zu vermeiden. Das Sieden wird unterhalten, indem man mit der Flamme von Zeit zu Zeit wieder anwärmt. Wenn alles Chromsäureanhydrid aufgelöst ist, wird die Lösung heiß auf Eis gegossen, wobei sich das Disulfon in Kristallen ausscheidet. Das Produkt wird öfters aus wässeriger 60%iger Essigsäure umkristallisiert und bildet schöne glasglänzende lange Kristalle vom Schmelzpunkt 199—200°.

b) Oxydation mit großem Überschuß an Chromsäure bei Wasserbadtemperatur.

Der Versuch wurde mit 5 g Ditolyldithioäthan ausgeführt. Diese wurden in 20 ccm Eisessig aufgelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und während 5 Stunden mit 25 g Chromsäureanhydrid (dem fünffachen der theoretischen Menge) in 100 ccm Eisessig allmählich versetzt. Die Ausbeute an Disulfon war gut.

c) Oxydation mit Permanganat.

Diese einfache Methode ist die beste, da sie sehr leicht ausführbar ist und die beste Ausbeute an Ditolyldisulfonäthan liefert. 2 g Ditolyldithioäthnn werden in wenig Eisessig auf dem Wasserbade aufgelöst und zu der Lösung allmählich 4 g pulverisiertes Kaliumpermanganat zugegeben. Das Ganze überläßt man 2 Stunden auf dem Wasserbade sich selbst. Hierauf versetzt man

das Reaktionsprodukt mit wässeriger schwefliger Säure, bis zur Entfärbung. Aus der farblosen Lösung fällt das Disulfon kristallisiert aus. Man saugt ab, wäscht sorgfältig mit Wasser und kristallisiert um, wie oben angegeben ist. Das Disulfon ist ein äußerst beständiger Stoff, der sogar durch Zinn und Salzsäure unangegriffen bleibt.

0,1440 g Substanz ergaben 0,3018 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.

$C_{16}H_{18}S_2O_4$

Berechnet:	Gefunden:
C: 56,8 %	57,1 %
H: 5,4 %	5,7 %.

Darstellung von Dinitroditolyldisulfonäthan.

Bei dieser Darstellung muß man auf das genaueste die Versuchsbedingungen innehalten. 0,5 g Ditolyldithioäthan wurden durch Behandeln mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,35) in das Ditolyldisulfoxyäthan übergeführt. Zu dem entstehenden öligen Produkt werden 4 g Salpetersäure derselben Konzentration in 10 g conc. Schwefelsäure langsam in der Kälte zugegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen und setzt dann diese Behandlung noch 3 Stunden auf dem Wasserbade fort, wobei sich reichlich braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd entwickeln. Die Flüssigkeit wird fast farblos; man gießt sie heiß auf Eiswasser, saugt ab und wäscht mit sehr viel Wasser nach. Das erhaltene Produkt wird mehrmals aus Eisessig umkristallisiert und bildet analysenrein schwach gelbe lange Nadeln vom Schmelzpunkt 228°. Die Analyse, wie auch alle anderen in dieser Arbeit, wurde nach Dennstedt ausgeführt. Zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung und zur Vermeidung von Explosionen wurde die Substanz mit Kaliumbichromat überschichtet.

0,1072 g Substanz ergaben 0,1768 g CO_2 und 0,0388 g H_2O.

0,1634 g Substanz ergaben 9,6 ccm Stickstoff bei 21° und 740 mm.

$C_{16}H_{16}S_2N_2O_8$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 44,86%	44,98%
H: 3,77%	4,05%
N: 6,54%	6,47%.

Darstellung von Tetranitroditolyldisulfonäthan.

3 g Ditolyldithioäthan wurden in wenig Salpetersäure, und zwar diesmal in rote, rauchende vorsichtig unter starker Kühlung eingetragen und längere Zeit stehen gelassen. Hierauf wurde das Ganze in ein Gemisch von 40 ccm roter rauchender Salpetersäure mit 40 ccm conc. Schwefelsäure eingetragen. Man ließ die Nitriersäure längere Zeit in der Kälte und schließlich noch 3 Stunden auf dem Wasserbade einwirken. Die Lösung wird auf Eis gegossen und liefert so einen Niederschlag. Letzterer wird mit heißem Eisessig und Alkohol extrahiert und dann aus einem Gemisch von gleichen Teilen Nitrobenzol und Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Gelblich schimmernde Blättchen vom Schmelzpunkt über 300°.

0,1368 g Substanz ergaben 0,1898 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.

0,2428 g Substanz ergaben 23,1 ccm Stickstoff bei 21,5° und 746 mm.

$C_{16}H_{14}S_2N_4O_{12}$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 37,1%	37,8%
H: 3,6%	3,2%
N: 10,81%	10,89%.

Darstellung des p-Tolylmerkaptals des Benzaldehydes.

In eine ätherische Lösung von 2 Gewichtsteilen p-Thiokresol und einem Gewichtsteil Benzaldehyd wird $^1/_2$ Stunde unter Kühlung ein lebhafter Strom trockener Salzsäure eingeleitet. Die farblose Lösung wird, wenn die Reaktion begonnen hat, gelblich. An dem Einleitungsrohr setzt sich eine feste Masse ab. Man dampft den Äther ab und löst das zurückgebliebene Öl in heißem Alkohol auf. Aus dieser Lösung fällt beim Erkalten das Merkaptal kristallisiert aus, und zwar in sehr guter Ausbeute. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den Stoff rein in schönen, langen, prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 79°.

0,1050 g Substanz ergaben 0,2880 g CO_2, 0,0588 g H_2O und 0,1436 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{20}S_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 75,00%	74,81%
H: 5,95%	6,26%
S: 19,04%	18,78%.

Darstellung von Phenyldi-p-tolylsulfonal.

Das Tolylmerkaptal wurde in möglichst wenig Benzol aufgelöst und mit einer 5%igen wässerigen Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Die Permanganatlösung wurde in kleinen Portionen zugegeben, bis die violette Färbung bei längerem Schütteln nicht mehr verschwand. Durch Einleiten von Schwefligsäuregas wurde sie vollständig entfärbt. Das ausgefallene flockige Produkt wurde abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Aus Eisessig umkristallisiert, stellte es farblose, dicke, zugespitzte Tafeln dar vom Schmelzpunkt 163°.

0,1316 g Substanz ergaben 0,3038 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.

$C_{21}H_{20}S_2O_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 63,00%	62,96%
H: 5,00%	5,16%.

Darstellung des p-Tolylmerkaptols des Acetons.

p-Thiokresol wird in sehr viel Aceton aufgelöst. In diese Lösung leitet man $^3/_4$ Stunden lang unter Kühlung einen lebhaften Strom von Salzsäuregas ein. Das Ende der Reaktion wird an der reichlichen Ausscheidung von Tolylmerkaptol erkannt. Man saugt kräftig ab und preßt die gelb gefärbte Kristallmasse auf Ton. Einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol genügt, um das Produkt rein genug für weitere Reaktionen zu erhalten. Vollkommen rein bildet das Tolylmerkaptol farblose breite Nadeln vom Schmelzpunkt 66°.

0,1264 g Substanz ergaben 0,3296 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.

$C_{17}H_{20}S_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 70,83%	71,12%
H: 6,94%	7,11%.

II. Teil.

Die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde.

Einwirkung von Halogen auf organische Sulfide.

Schon im Jahre 1865 hat Cahours[1] Brom auf Dimethylsulfid einwirken lassen und dabei das Dimethylsulfiddibromid $(CH_3)_2SBr_2$ erhalten. Seine Angaben sind später von Patein[2] bestätigt worden. Patein hat außer diesem Dibromid ein entsprechendes Dijodid erhalten und sich vergeblich bemüht, das entsprechende Dichlorid zu isolieren. Patein glaubt allerdings, dieses Dichlorid in Lösung erhalten zu haben.

In neuester Zeit hat Pummerer[3] wieder Brom auf organische Sulfide einwirken lassen, und zwar auf Phenylthioglykolsäure und Tolylthioglykolsäure. Im ersteren Falle erhält er lediglich ein Dibromid

$$C_6H_5 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

im letzteren je nach den Bedingungen ein Monobromid

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SBr \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und ein Dibromid

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Ähnliche Beobachtungen hat kurz darauf Zincke[4]

---

[1] Ann. d. Chem. **135**, 355, (1865).
[2] Bl. [2] **50**, 202, (1888).
[3] Ber. **42**, 2282 (1909).
[4] Ber. **42**, 2721 (1909), Ber. 42, 3362 (1909).

gemacht, welcher aus Phenylen-1-4-dimethylsulfid das Tetrabromid

$$CH_3 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$$

und auch das Tetrajodid

$$CH_3 \cdot SJ_2 \cdot C_6H_4 \cdot SJ_2 \cdot CH_3$$

hergestellt und auch das Acetylthioanisidin in das Dibromid

$$C_2H_3O \cdot NHC_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$$

verwandelt hat.

Wie im folgenden gezeigt werden wird, konnte das Ditolyldithioäthylen in das Tetrabromid

$$CH_3C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4CH_3.$$

das Dijodid

$$CH_3C_6H_4 \cdot SJ_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4CH_3$$

und Tetrajodid

$$CH_3C_6H_4 \cdot SJ_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot SJ_2 \cdot C_6H_4CH_3$$

übergeführt werden. Ebenso ist es gelungen, das Dibenzylsulfid in das Dibromid

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

überzuführen.

Demnach ist es mehreren Autoren gelungen, eine ganze Reihe verschiedener Sulfide in die entsprechende Dihalogenide überzuführen.

Indessen sind doch auch bereits Tatsachen bekannt geworden, welche zeigen, daß die Einwirkung von Halogen auf organische Sulfide nicht immer zu solchen Additionsprodukten führt. So haben Krafft[1] und Vorster durch Einwirkung von Brom auf Diphenylsulfid in der Kälte gleich ein kernsubstituiertes Produkt erhalten. Bourgeois[2] hat bei demselben Diphenyl-

[1] Ber. **26**, 2818, (1893).
[2] Ber. **28**, 2321, (1895).

sulfid ein kernsubstituiertes Monobromderivat auch in der Kälte erhalten.

Im folgenden wird der Nachweis geführt, daß das Tolylsulfid

$$CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4CH_3$$

unter denselben Bedingungen, unter denen andere Sulfide Brom addieren, gänzlich unverändert bleibt, daß es also Brom durchaus nicht aufnimmt.

Ob die oben beschriebenen Stoffe das Merkaptal

$$CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot S \cdot C_6H_4CH_3$$

und das Merkaptol

$$CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}} \cdot S \cdot C_6H_4CH_3,$$

in erster Phase Brom aufnehmen oder nicht, konnte nicht entschieden werden, da sie alsbald unter Abscheidung von Tolyldisulfid zerfallen. Andere Thioäther mit sekundär gebundenem Kohlenstoffatom, etwa $C_6H_5SCH(R)_2$, welche in den Kreis dieser Versuche gezogen werden sollten, erwiesen sich als äußerst schwer zugänglich.

Verhalten der Dihalogenide von organischen Sulfiden; Übergang in Sulfoxyde.

Schon Cahours (l. c.) hat festgestellt, daß sein Dimethylsulfiddibromid durch feuchtes Silberoxyd in Dimethylsulfoxyd übergeht:

$$(CH_3)_2SBr_2 + Ag_2O = 2\,AgBr + (CH_3)_2SO.$$

Zur Überführung eines solchen Dibromides in das entsprechende Sulfoxyd bedarf man übrigens nicht des Silberoxydes, da die Dibromide schon durch Wasser in Sulfoxyde und Bromwasserstoff gespalten werden:

$$(CH_3)_2SBr_2 + H_2O = 2\,HBr + (CH_3)_2SO.$$

Dies haben Hantzsch und Hibbert[1] exakt bewiesen, als sie durch Leitfähigkeitsmessungen zeigten, daß das Dimethylsulfiddibromid in wässeriger Lösung wie eine Lösung von 2 Molekülen HBr leitet.

Hier begegnet man wohl zum erstenmal der Auffassung, daß die Halogenide der organischen Sulfide als halogenwasserstoffsaure Salze der betreffenden Sulfoxyde aufzufassen sind.

Ganz analoge Beobachtungen hat Pummerer (l. c.) gemacht, der aus seinen Dibromiden Phenylsulfoxyessigsäure

$$C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und Tolylsulfoxyessigsäure

$$CH_3C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot COOH$$

bekommen hat; ebenso hat Zincke (l. c.) die von ihm dargestellten Dibromide in Sulfoxyde überführen können; ebenso ist es auch in der vorliegenden Arbeit gelungen, das Ditolyldithioäthantetrabromid in das Ditolyldisulfoxyäthan

$$CH_3C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4CH_3$$

und das Dibenzylsulfiddibromid in das Dibenzylsulfoxyd

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

überzuführen.

Während also alle Sulfiddibromide leicht und glatt hydrolytisch zu Bromwasserstoffsäure und Sulfoxyden aufgespalten werden, ist dies merkwürdigerweise bei dem einzigen bis jetzt bekannten und von Pummerer (l. c.) beschriebenen Monobromid nicht der Fall.

Sämtliche Dijodide endlich sind außerordentlich beständig. Eine solche Beobachtung hat schon Patein gemacht, dieselbe ist von Zincke bestätigt worden. Auch in der vorliegenden Arbeit kam man zu analogen Resultaten.

---

[1] Ber. 40, 1514, (1907).

Die Reaktionsfähigkeit der Sulfidhalogenide beschränkt sich übrigens nicht auf die hydrolytische Spaltung, sondern äußert sich auch in einer Tendenz zu intramolekularer Umlagerung, bei welcher aus den Sulfiddibromiden am Kohlenstoff substituierte Bromderivate gebildet werden. Solche Beobachtungen hat bereits Pummerer (l. c.) gemacht; sie werden durch die Resultate der vorliegenden Arbeit bestätigt.

So kann man wohl annehmen, daß die organischen Sulfide sowohl Chlor wie Brom als auch Jod am Schwefel aufnehmen, nur dürfte die Neigung zur hydrolytischen Zersetzung und intramolekularen Umlagerung beim Chlor am größten, beim Brom eine mittlere und beim Jod am kleinsten sein. Es ist dann verständlich, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, durch Einwirkung von Halogen auf Sulfide Chloride in reinem Zustande zu isolieren, und umgekehrt aus den Jodiden Sulfoxyde zu bekommen.

Einwirkung von Säuren auf Sulfoxyde.

Kurz nach der Entdeckung des ersten Sulfoxydes durch Cahours hat Saytzeff[1] eine neue Synthese der Sulfoxyde aufgefunden, welche in der Oxydation der Sulfide mit Salpetersäure besteht. Saytzeff hat schon damals beobachtet, daß die Sulfoxyde in diesem Falle nicht in freiem Zustande, sondern in Gestalt von Salpetersäureverbindungen auftreten. Es ist ihm in einem besonderen Falle sogar gelungen, eine solche in reinem Zustande zu isolieren. Er nennt diesen Stoff salpetersaures Dimethylsulfoxyd, findet, daß er nach der Formel

$$(CH_3)_2SO \cdot HNO_3$$

zusammengesetzt ist, und bemerkt ausdrücklich, daß

[1] Annal. d. Chem. **139**, 354, (1866).
Annal. d. Chem. **144**, 145, (1867).

dieser Stoff ein weites Molekül Salpetersäure nicht aufnimmt. Die salzartige Natur des salpetersauren Sulfoxydes ist Saytzeff keineswegs entgangen; er wäre geneigt gewesen, ein etwaiges Dinitrat als ein Salz einer zweisäurigen Base aufzufassen.

In neuerer Zeit haben sich Hantzsch und Hibbert (l. c.) wiederum mit dieser Verbindung befaßt. Sie haben festgestellt, daß auch dieser Stoff in wässeriger Lösung vollkommen gespalten wird, und erteilen ihm die Formel des Oxynitrates

$$(CH_3)_2S(OH)\cdot NO_3.$$

Mit der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die Sulfoxyde haben sich nunmehr eine ganze Reihe von Forschern befaßt.

Zincke (l. c.) hat festgestellt, daß das Phenylen-1-4-dimethyldisulfoxyd durch Jodwasserstoffsäuregas je nach den Bedingungen in ein Dijodid oder ein Tetrajodid

$$CH_3\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot SJ_2\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_3$$
$$\rightarrow CH_3\cdot SJ_2.C_6H_4\cdot SJ_2\cdot CH_3$$

übergeführt werden kann.

Die erste Beobachtung, welche darauf deuten könnte, daß Bromwasserstoffsäure in derselben Richtung wirkt, rührt von Pummerer her, welcher angibt, daß sich Phenylsulfoxyessigsäure bei der Berührung mit Bromwasserstoffsäuregas gelb färbt.

Genauer hat sich wieder Zincke (l. c.) mit der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Sulfoxyde befaßt und gefunden, daß diese sein obenerwähntes Sulfoxyd analog wie die Jodwasserstoffsäure in ein Dibromid und Tetrabromid verwandeln kann:

$$CH_3\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot SBr_2\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_3$$
$$\rightarrow CH_3\cdot SBr_2\cdot C_6H_4\cdot SBr_2\cdot CH_3.$$

Die Beobachtungen von Zincke konnten an anderen

Stoffen der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Ditolyldisulfoxyäthan wird durch bromfreien gasförmigen Bromwasserstoff in der Tat in Chloroformlösung in das Tetrabromid verwandelt:

$$CH_3C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4CH_3 + 4\,HBr = CH_3C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4CH_3 + 2\,H_2O.$$

Ebenso geht, wie unten gezeigt werden wird, Dibenzylsulfoxyd durch Bromwasserstoff in Dibenzylsulfiddibromid über:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Während, wie eben gezeigt worden ist, eine ganze Reihe der verschiedensten Sulfoxyde sowohl durch Jodwasserstoffsäure wie auch Bromwasserstoffsäure leicht in die entsprechenden Dihalogenide übergeführt wird, ist dies beim Tolylsulfoxyd nicht der Fall. Gasförmige bromfreie Bromwasserstoffsäure wirkt auf die Chloroformlösung des Tolylsulfoxydes

$$CH_3C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4CH_3$$

durchaus nicht ein, und man gewinnt aus dem Reaktionsprodukt das unveränderte Sulfoxyd wieder.

Eine ganz analoge Beobachtung hat Herrmann bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Diphenylsulfoxyd gemacht, indem er feststellte, daß dieses Sulfoxyd dabei unverändert bleibt.

Herrmann[1] ist übrigens der einzige von allen Forschern, der bisher ein primäres Einwirkungsprodukt von Salzsäuregas auf ein Sulfoxyd isoliert hat. Als er Salzsäuregas in eine Benzollösung von Dibenzylsulfoxyd einleitete, erhielt er eine kristallisierte Ausscheidung, welche leider niemals analysiert worden ist.

Später hat Pummerer (l. c.) gefunden, daß Sulfoxyde beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre Lösung

[1] Ber. **39**, 3812 (1907).

eine Gewichtszunahme erleiden, hat sich aber im wesentlichen ebenso wie Smythe[1] mit der Spaltung beschäftigt, welcher die Sulfoxyde durch Salzsäuregas unterliegen.

Diese Spaltungen sind in der Tat sehr auffällig; sie führen in den beobachteten Fällen stets zu Spaltungsprodukten, bei welchen der Sauerstoff, der doch im Sulfoxyd zweifellos an den Schwefel gekettet ist, nunmehr als an Kohlenstoff gekettet wieder erscheint. So zerfällt Dibenzylsulfoxyd durch Salzsäuregas nach den Angaben von Smythe (l. c.) in eine ganze Reihe von Produkten. Unter diesen Spaltungsprodukten befindet sich aber eine erhebliche Menge Benzaldehyd:

$$C_6H_5CH_2 \cdot SO \cdot CH_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CHO.$$

Einen ähnlichen Zerfall von Benzylsulfoxyd unter Abspaltung von Benzaldehyd haben Fromm[2] und Achert bei der trockenen Destillation von Benzylsulfoxyd beobachtet.

Theoretische Betrachtungen.

Die auffällige Wanderung des Sauerstoffes vom Schwefel an den Kohlenstoff, welche bei den Spaltungen von Sulfoxyden durch Chlorwasserstoffgas oder höhere Temperatur eintritt, hat Smythe mit der Annahme zu erklären gesucht, daß die Sulfoxyde in einer tautomeren Form zu reagieren vermögen. Smythe stellt sich die Tautomerie der Sulfoxyde folgendermaßen vor:

$$C_6H_5CH_2 \cdot SO \cdot CH_2C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H \cdot S \cdot CH_2C_6H_5.$$

Die Annahme von Smythe ist in dieser Form

[1] Journ. Chem. Soc. 1909, 349.
[2] Ber. 36, 544 (1903).

jedenfalls unrichtig, denn Fromm[1] und Erfurt haben gezeigt, daß man durch Einwirkung von Benzylmerkaptan auf Benzaldehyd das α-Oxybenzylsulfid

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

erhalten kann, welches mit Benzylsulfoxyd weder identisch noch tautomer ist.

Den Tatsachen dürfte eine von Pummerer (l. c.) gegebene Erklärung mehr gerecht werden.

Pummerer hat ebenso wie Smythe angenommen, daß die Sulfoxyde in tautomeren Formen reagieren können, nur sollen diese Formen nicht den Formeln von Smythe, sondern etwa den folgenden entsprechen:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CH{:}\overset{\overset{OH}{|}}{S} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Diese Formeln erklären in der Tat alle bis jetzt beobachteten Spaltungsreaktionen. Aus diesen Formeln würde man übrigens sofort schließen müssen, daß die Spaltungen mit (scheinbarer) Sauerstoffwanderung nur dann vor sich gehen können, wenn die Sulfoxylgruppe mindestens einmal primär oder sekundär verkettet ist; denn zum Zustandekommen einer Tautomerie ist es notwendig, daß wenigstens eines der der Sulfoxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome noch mit wenigstens einem Wasserstoffatom verkettet ist.

Die oben mitgeteilten Beobachtungen über die Bildung der Sulfidhalogenide aus Sulfid und Halogen, wie auch die Beobachtungen über die Bildung von Salzen aus den Sulfoxyden und Halogenwasserstoffsäuren zeigen, daß diese Reaktionen von einer ebensolchen Bedingung abhängen.

Ein Sulfid, dessen Schwefel beiderseitig tertiär gebunden (Phenylsulfid[2], Tolylsulfid[3]) ist, addiert

[1] Ber. **43**, 3808 (1910).

[2] Krafft und Vorster (l. c.).

[3] Vorliegende Arbeit.

Brom nicht mehr und wird höchstens am Kern substituiert.

Ein Sulfoxyd, dessen Sulfoxylgruppe beiderseitig tertiär gebunden (Phenylsulfoxyd[1], Tolylsulfoxyd[2]) ist, wird von Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure nicht verändert.

Ob die in Frage stehenden Reaktionen eintreten, wenn die Schwefelatome oder die Sulfoxylgruppe mindestens einseitig mit einem sekundären Kohlenstoffatom verbunden sind:

$$C_6H_5SCH(R)_2 \qquad C_6H_5CH(SR)_2,$$

konnte bis jetzt nicht festgestellt werden.

Dagegen liefern alle diejenigen Sulfide Dibromide, Dijodide und vielleicht auch Dichloride, welche wenigstens einseitig eine CH_2-Gruppe oder CH_3-Gruppe enthalten. Ebenso reagieren alle diejenigen Sulfoxyde leicht mit Säuren, welche dieser letzteren Bedingung entsprechen.

Pickard[3] und Kenyon haben zwar eine Reihe von kristallisierten Additionsprodukten des Diphenylsulfoxydes mit Komplexsäuren:

$$[(C_6H_5)_2SO]_2CdJ_2, \quad [(C_6H_5)_2SO]_5H_2PtCl_6,$$
$$[(C_6H_5)_2SO]HAuCl_4, \quad [(C_6H_5)_2SO]_2H_4Fe(CN)_6$$

beschrieben, indessen sind diese Stoffe äußerst komplizierter Natur, wie aus der folgenden Formel hervorgeht:

$$[(C_6H_5)_2SO]_5H_2PtCl_6.$$

Wir dürfen vielleicht deshalb bei unserer Betrachtung von diesen Stoffen absehen.

Dagegen darf wohl an dieser Stelle Widerspruch erhoben werden gegen die Formulierung, welche die genannten Autoren[4] für die Sulfoxylgruppe und Sulfongruppe anwenden:

[1] Herrmann (l. c.).

[2] Vorliegende Arbeit.

[3] Zentr.-Bl. 1907. II. 239. Journ. Chem. Soc. 89, I, 282, (1906).

[4] Journ. Chem. Soc. 91, I, 896, (1907).

Die Tatsachen sprechen durchaus dafür, daß die beiden Gruppen in der alten Art zu schreiben sind; denn beide Gruppen sind augenscheinlich der analogen Tautomerie fähig.

Sulfoxyde sind aber unter den obengenannten Bedingungen in ihren tautomeren Formen basischer Natur:

$$R \cdot SO \cdot CH_2 \cdot R \rightleftarrows RSOH : CHR.$$

Sulfone können unter denselben Bedingungen auch in tautomeren Formen reagieren:

$$RSO_2CH_2R \rightleftarrows R \cdot \underset{\cdot\cdot}{\overset{OH}{\overset{\cdot}{S}}}{}_{O} : CH \cdot R.$$

Nur sind diese Formen in diesem Fall saurer Natur, was daraus hervorgeht, daß sich gewisse Sulfone dieser Art, ähnlich wie der Acetessigester, in alkalischer Lösung am Kohlenstoffatom alkylieren lassen.

Darstellung von Ditolyldithioäthantetrabromid.

1 g Ditolyldithioäthan löst man in 3 ccm Chloroform in einem trockenen Reagenzglas, welches in einer Schale mit Eis stehen muß. Dazu bringt man allmählich 0,4 ccm Brom, etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge. Nach einigem Stehen fällt das Tetrabromid in kleinen, prachtvoll gefärbten, bei durchfallendem Licht gelbroten, bei auffallendem dunkelrotschimmernden Kristallen aus; eventuell muß man die Ausscheidung durch Reiben mit einem Glasstab hervorrufen. Es ist ratsam, nicht mehr als die angegebene

Menge Chloroform anzuwenden, da das Tetrabromid in Chloroform ziemlich leicht löslich ist. Der Niederschlag wird schnell zur Trockne abgesaugt und auf einem Tonteller noch vollständig getrocknet. Auf diesem Wege erhält man das Tetrabromid analysenrein. Beim kurzen Liegen an der Luft wird es durch Feuchtigkeit zum größten Teil in Disulfoxyäthan verwandelt unter teilweiser Gelbfärbung, die wahrscheinlich durch kernbromierte Stoffe hervorgerufen wird. Dabei entweicht Bromwasserstoff. Dieser leichten Zersetzlichkeit ist es zuzuschreiben, daß die Analyse für Brom einen zu kleinen Wert ergibt. Der Schmelzpunkt des Ditolyldithioäthantetrabromides liegt zwischen 68—69°.

0,1448 g Substanz ergaben 0,1800 g $AgBr$ und 0,1152 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}S_2Br_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Br: 53,87%	52,90%
S: 10,77%	10,92%.

Das Tetrabromid löst sich, wie schon erwähnt, leicht in Chloroform mit tiefroter Farbe, in Äther, Ligroin und Benzol ist es schwer löslich, durch Alkohol und Eisessig wird es gelöst, zersetzt sich aber dabei zu einer farblosen Verbindung.

Überführung von Ditolyldithioäthantetrabromid in Disulfoxyäthan.

Das Ditolyldithioäthantetrabromid ist äußerst unbeständig gegen Wasser und wird von diesem rasch in das Disulfoxyäthylen übergeführt. Man übergießt eine beliebige Menge Tetrabromid mit viel Wasser von 0°. Nach öfterem Umschütteln ist das Tetrabromid in ein farbloses Produkt verwandelt. Man läßt es noch etwa

2 Stunden in der Kälte stehen, versetzt es dann mit so viel Soda, daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch wird. Es scheidet sich weißes Ditolylsulfoxyäthan aus, das durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein vom Schmelzpunkt 166° erhalten wird.

Überführung des Ditolyldisulfoxyäthans in das Ditolyldithioäthantetrabromid.

Diese Reaktion verläuft ebenso glatt wie die oben beschriebene. 1 g Disulfoxyäthan wurde in 3 ccm Chloroform suspendiert. In diese Lösung wurde unter Eiskühlung ein kräftiger Strom Bromwasserstoffgas eingeleitet. Nach kurzer Einwirkung des Bromwasserstoffes ging alles Disulfoxyäthan in Lösung und die Chloroformlösung rötete sich stark. Nach 10 Minuten war das Tetrabromid als roter Niederschlag ausgefallen. Für die Darstellung von gasförmigem bromfreien Bromwasserstoff wurden Brom, roter Phosphor und Wasser angewendet. Der Bromwasserstoff wurde auf die übliche Weise durch roten Phosphor von Brom, durch wasserfreies Natriumsulfat von den Wasserdämpfen befreit.

Darstellung von Ditolyldisulfoxyäthantetrabromid.

1 g Disulfoxyäthan, in 3 ccm Chloroform suspendiert, versetzt man langsam mit 0,4 ccm Brom unter Kühlung. Schon beim ersten Tropfen Brom geht das ganze Disulfoxyäthan in Lösung. Nach kurzem Stehen fällt ein dunkelgelber kristallinischer, sandiger Niederschlag von Disulfoxyäthantetrabromid aus. Eventuelle Übersättigung kann durch Reiben mit einem Glasstab aufgehoben werden. Wird die doppelte Menge Chloroform, 6—7 ccm, genommen, so kristallisiert das Disulfoxyäthantetrabromid nach längerem Stehen in Eis in roten

großen Prismen, die durch Zerreiben auf Ton ein dunkelgelbes Pulver darstellen. Nach dem Absaugen des Chloroforms und Trocknen auf einem Tonteller ist die Verbindung analysenrein. Sie verändert sich durch Liegen an der Luft gar nicht und hat den Schmelzpunkt 96°.

0,0758 g Substanz ergaben 0,0908 g $AgBr$ und 0,0574 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}S_2O_2Br_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Br: 51,12%	50,98%
S: 10,22%	10,40%.

Gegen Wasser ist das Disulfoxyäthantetrabromid beständig. Fügt man zu der wässerigen Suspension viel Soda hinzu, so entfärbt sich das Produkt bei Zimmertemperatur nur wenig, nach längerem Kochen tritt indes vollständige Entfärbung ein. Kristallisiert man das Produkt mehrere Male aus Eisessig um, so erhält man sehr wenig Kristalle vom Schmelzpunkt 199° des Ditolyldisulfonsäthans. In den Mutterlaugen bleibt eine Substanz zurück, welche stark bromhaltig ist.

Darstellung von Ditolyldithioäthandijodid.

1 g Ditolyldithioäthan wird unter gelindem Erwärmen in wenig Eisessig gelöst. Hiezu fügt man 1 g Jod, welches in heißem Eisessig gelöst ist. Das Reaktionsgemisch wird jetzt einige Minuten erwärmt. Dann läßt man es unter öfterem Schütteln während ungefähr einer halben Stunde langsam abkühlen, wobei das Dijodid kristallisiert ausfällt. Die Ausbeute ist gut. Die Verbindung ist schon als Rohprodukt sehr rein, nur muß man sie vom beigemengten Jod durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig befreien.

Hiebei schmilzt ein kleiner Teil des Rohproduktes

und geht nicht in Lösung. Im kristallisierten Zustande stellt das Thioäthandijodid prachtvoll gefärbte, dunkelrote bis stahlblaue Nadeln dar vom Schmelzpunkt 83°. Dieser Stoff ist gegen Wasser ziemlich beständig. In vollkommen trockenem Zustande kann man ihn in dicht geschlossenem Gefäß lange Zeit aufbewahren. An der Luft nach längerem Liegen, auch im Vakuum, verblaßt er unter Zersetzung. Ohne Zersetzung ist das Thioäthandijodid in heißem Eisessig löslich, in Aceton und Chloroform leicht löslich; in Alkohol löslich unter teilweiser Zersetzung, nach mehrfachem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel wird das Dijodid vollständig entfärbt und es resultiert das Ditolyldithioäthan. Chemisch verhält sich das Thioäthandijodid genau so wie das Thioäthantetrajodid, dessen Verhalten unten beschrieben werden soll. Da das Dijodid im Vakuum zersetzt wird, so wurde es zur Analyse durch längeres Absaugen und sorgfältiges Abpressen auf Ton vom Eisessig befreit.

0,1570 g Substanz ergaben 0,1396 g AgJ und 0,1658 g Substanz ergaben 0,1486 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}S_2J_2$.

Berechnet:	Gefunden:
J: 48,11%	48,07%
S: 12,12%	12,31%.

Darstellung von Ditolyldithioäthantetrajodid.

1 g Ditolyldithioäthan wird in wenig Eisessig aufgelöst. 2 g Jod löst man in 25 ccm Eisessig. Beide Lösungen werden heiß rasch zusammengegossen. Dann erwärmt man das Gemisch mit kleiner Flamme und hält es auf einer Temperatur von etwa 120°. Man muß dafür sorgen, daß möglichst wenig Jod in Dampfform entweicht, was man durch Regulierung der Flamme leicht

erreichen kann. Nach Verlauf von 3 Stunden kühlt man rasch unter Schütteln ab. Das Produkt fällt in dunkelgelben Nadeln aus der Lösung aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus viel Eisessig erhält man das Tetrajodid in weinroten, schönen, für diese Verbindung charakteristischen Blättchen vom Schmelzpunkt 88° rein. Das Ditolyldithioäthantetrajodid ist löslich in heißem Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Aceton, in Äther und Ligroin löst es sich weniger leicht.

0,1144 g Substanz ergaben 0,1378 g AgJ und 0,0702 g $BaSO_4$

$C_{16}H_{18}S_2J_4$.

Berechnet:	Gefunden:
J: 64,96%	65,11%
S: 8,18%	8,43%.

Reaktionen des Ditolyldithioäthantetrajodides.

Wie aus dem Obigen folgt, kann man sehr leicht im Ditolyldithioäthantetrabromid die 4 Bromatome durch 2 Sauerstoffatome ersetzen; beim Ditolyldithioäthantetrajodid ist dies nicht möglich. Basische Substanzen, sogar die schwache Base Anilin, wirken jodentziehend. Eine Probe des Tetrajodides, in heißem Anilin aufgelöst und mit viel Eisessig versetzt, schied nach dem Erkalten in großer Menge Ditolyldithioäthan aus. Eine Probe wurde mit viel Barytwasser kurze Zeit gekocht und dann 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war das Produkt entfärbt und hatte einen Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure gewaschen, aus Eisessig umkristallisiert, und erwies sich dabei als Ditolyldithioäthan. Durch einfaches Auflösen in Alkohol geht das Tetrajodid in Ditolyldithioäthan über. Natron-

lauge entzieht ihm schon in der Kälte Jod, und man erhält wieder Ditolyldithioäthan. Eine Probe wurde mit Silberoxyd in wässeriger Suspension versetzt, leicht erwärmt, längere Zeit sich selbst überlassen und kalt filtriert. Der Niederschlag bestand aus Silberjodid und organischer Substanz. Nach dem Extrahieren mit heißem Eisessig und Umkristallisieren wurde kein Ditolyldisulfoxyäthylen, sondern eine entsprechende Menge Ditolyldithioäthan nachgewiesen. Kaltes Wasser greift das Tetrajodid gar nicht an. Eine Probe wurde mit viel Wasser auf 150° im Bombenrohr erhitzt. Das Produkt wurde nicht in Disulfoxyäthan, auch nicht in Ditolyldithioäthan, sondern in eine harzige Masse verwandelt. Eine Probe wurde mit Silberacetat in Eisessig längere Zeit gelinde erwärmt. Es schied sich Silberjodid ab, welches heiß von der Flüssigkeit abfiltriert war. Nach Erkalten kristallisierte auch in diesem Falle der Ditolyldithioäthan aus.

Darstellung von Benzylsulfiddibromid.

Das Benzylsulfid vom Schmelzpunkt 49° wurde aus Benzylchlorid und Benzylmerkaptan dargestellt. 0,5 g dieser Verbindung wurde in 2 ccm Chloroform gelöst und in Eis gestellt. 0,1 ccm Brom wurde in kleinen Portionen zugegeben. Nach ½ stündigem Stehen fiel beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab ein schwerer Niederschlag von Benzylsulfiddibromid aus. Nach raschem Absaugen der Chloroformlösung und Abpressen auf Ton ist es analysenrein. Dieser Stoff ist beständiger an der Luft als das Thioäthantetrabromid, ist schön gelb und hat den Schmelzpunkt 54°. Die Reaktion verläuft sehr glatt und liefert eine sehr gute Ausbeute.

0,1226 g Substanz ergaben 0,1222 g AgBr und 0,0756 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}SBr_2$

Berechnet:	Gefunden:
Br: 42,78%	42,42%
S: 8,55%	8,47%.

Überführung von Benzylsulfoxyd in das Benzylsulfiddibromid.

Das Benzylsulfoxyd, Schmelzpunkt 130°, wurde aus Benzylsulfid und Salpetersäure dargestellt. Die Reaktion wurde auch mit trockenem bromfreien Bromwasserstoff ausgeführt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Überführung von Ditolyldisulfoxyäthan in Ditolyldithioäthantetrabromid. Nach 10 Minuten langem Durchleiten von Bromwasserstoff erhält man den gelben Niederschlag von Benzylsulfiddibromid, das als solches durch seinen Schmelzpunkt 54° identifiziert wurde.

Versuch, das Ditolylsulfid zu bromieren.

Das Ditolylsulfid wurde durch trockene Destillation des Thiokresolbleies nach Otto[1] dargestellt. Schmelzpunkt 57°.

Es wurde versucht, diesen Stoff nach den oben beschriebenen Methoden zu bromieren. Selbst die Anwendung aller äußersten Vorsichtsmaßregeln half nicht, um eine analoge Verbindung zu erzeugen.

Um zu entscheiden, ob nicht Dibromid in Chloroform gelöst enthalten war, wurde die Chloroformlösung zunächst lebhaft mit viel Wasser, dann mit Natronlauge geschüttelt, um eventuell in ihr vorhandenes Dibromid in Sulfoxyd überzuführen. Darauf wurde die Chloroformlösung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und verdunstet. Der Verdunstungsrückstand wurde aus Alkohol

[1] Ber. 12, 1178.

umkristallisiert und erwies sich als reines unverändertes Ditolylsulfid vom Schmelzpunkt 57°.

Versuch, das Ditolylsulfoxyd in Ditolylsulfiddibromid überzuführen.

Das Ditolylsulfoxyd wurde aus Thionylchlorid und Toluol nach Parker[1] dargestellt. Schmelzpunkt 92°. Reines Ditolylsulfoxyd wurde analog dem oben geschilderten Verfahren zur Überführung von Disulfoxyäthylen in Ditolyldithioäthylentetrabromid mit Bromwasserstoff behandelt. Selbst nach längerem Durchleiten fiel kein Niederschlag aus. Die Lösung enthielt unverändertes Ditolylsulfoxyd vom Schmelzpunkt 92°.

Versuch, das Tolylmerkaptal des Benzaldehyds zu bromieren.

1 g des Tolylmerkaptals wurde in 3 ccm Chloroform aufgelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung 0,4 ccm Brom gegeben. Auch nach längerem Stehen fiel kein Niederschlag aus. Die rotgefärbte Chloroformlösung wurde lange mit Wasser geschüttelt dann zur Entfernung des Broms mit Natronlauge behandelt. Die vom Wasser getrennte Choroformlösung wird verdunstet, der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Er erwies sich als Tolyldisulfid vom Schmelzpunkt 46°. Zur weiteren Identifizierung wurde der Stoff mit Zinkstaub und heißem Eisessig zu p-Thiokresol reduziert, welches in das charakteristisch gelbe Thiokresolblei übergeführt wurde.

Auch bei dem Tolylmerkaptol des Acetons gelang es nicht, eine am Schwefel bromierte Verbindung herzustellen. Auch hier erwies sich der Rückstand als Tolyldisulfid.

[1] Ber. 23, 1845.

Die vorliegende Arbeit wurde im Winterhalbjahr 1908/1909 in der philosophischen Abteilung des chemischen Laboratoriums zu Freiburg i. Br. auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gattermann begonnen und im zweiten Teil unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Fromm im Winterhalbjahr 1909 bis 1910 zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. L. Gattermann für die Anregung zu dieser Arbeit, für freundliche Unterstützung mit Rat und Hilfe und stets bewiesenes Wohlwollen herzlichst zu danken.

Ferner bin auch Herrn Prof. Dr. E. Fromm für die freundliche Anregung zur Bearbeitung des zweiten Teiles der Arbeit sowie für seine wertvolle Unterstützung bei der Ausführung zu großem Danke verpflichtet.